



RUSSIAN AGENCY  
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 97115816/12, 19.02.1996  
 (24) Effective date for property rights: 19.02.1996  
 (30) Priority: 24.02.1995 FI 950844  
 (46) Date of publication: 10.08.2000  
 (85) Commencement of national phase: 24.09.1997  
 (86) PCT application:  
 FI 96/00095 (19.02.1996)  
 (87) PCT publication:  
 WO 96/25911 (29.08.1996)  
 (98) Mail address:  
 129010, Moskva, ul. Bol'shaja Spasskaja 25,  
 str.3, OOO "Gorodisskij I Partnery", Lebedevoj N.G.

(71) Applicant:  
 BOKSID OJ (FI)  
 (72) Inventor: Pekka VALLITTU (FI)  
 (73) Proprietor:  
 BOKSID OJ (FI)

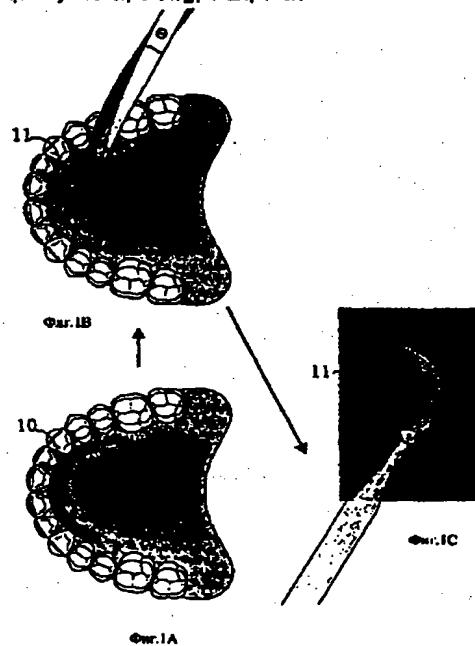
RU 2153981 C2

(54) FIBROUS POLYMER PREPREG, METHODS FOR PREPARATION AND UTILIZATION THEREOF

(57) Abstract:

FIELD: medicinal polymers. SUBSTANCE: fibers, e.g. glass fibers, in the form of rove, woven mat, whiskers, or their mixture are treated with powder or solution of polymer, e.g. polymethylmethacrylate, and polymers of ethylene glycol dimethacrylate, 2,2-bis[4-(2-hydroxy-3-methacryloyloxy)phenyl] propane or hydroxyethylene methacrylate. Fiber can be preliminarily treated with silane compound, e.g. gamma-methacryloyloxypropyl(trimethoxy)silane, hardening at elevated temperature on glass fiber. Solvent for polymer can be added to fiber-polymer powder mixture or to polymer powder prior to be combined with fiber. After treatment of fiber, solvent is removed by evaporation. To resulting porous prepreg, plasticizer, e.g. monomer of polymer used in prepreg, is added and material is molded. Prepreg can contain polymerization initiator, e.g. benzoyl peroxide, and substance activating initiator, e.g. dimethyl-p-toluidine. Molded prepreg is imbedded into pure polymer of composite or into its mixture with monomer. Polymer surrounding prepreg in composite is advantageously polymer of prepreg. Polymers of prepreg and composite are formed simultaneously. Prepreg is supple at room temperature, retains its shape when in contact with pure polymer of composite, does

not irritate mouth cavity and does not destroy therein. EFFECT: improved consumer's quality. 16 cl, 6 dwg, 1 tbl, 7 ex





(19) RU (11) 2 153 981 (13) С2  
(51) МПК<sup>7</sup> В 29 В 11/16, А 61 К 6/10, С  
08 J 5/24

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО  
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 97115816/12, 19.02.1998  
(24) Дата начала действия патента: 19.02.1998  
(30) Приоритет: 24.02.1995 FI 950844  
(46) Дата публикации: 10.08.2000  
(56) Ссылки: WO 90/14383 A1, 26.12.1991. RU 2000780 С1, 15.10.1993. RU 2005742 С1, 15.01.1994. GB 2168361 A, 18.06.1986. US 4919978 A, 24.04.1990. EP 0434846 A1, 03.07.1991. EP 0347819 A1, 27.12.1989. EP 0505139 A1, 23.09.1992. EP 0382033 A1, 16.08.1990. WO 91/10547 A1, 25.07.1991. WO 91/11153 A1, 08.08.1991. WO 91/19755 A1, 28.12.1991.  
(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 24.09.1997  
(86) Заявка РСТ:  
FI 96/00095 (19.02.1996)  
(87) Публикация РСТ:  
WO 96/25911 (29.08.1996)  
(98) Адрес для переписки:  
129010, Москва, ул. Большая Спасская 25,  
стр.3, ООО "Городской и Партнера",  
Лебедевой Н.Г.

(71) Заявитель:  
БИОКСИД ОЙ (FI)  
(72) Изобретатель: Пекка ВАЛЛИТТУ (FI)  
(73) Патентообладатель:  
БИОКСИД ОЙ (FI)

С 2 1 8 9 3 5 1 2 1 0

R U

2 1

5

3

9

8

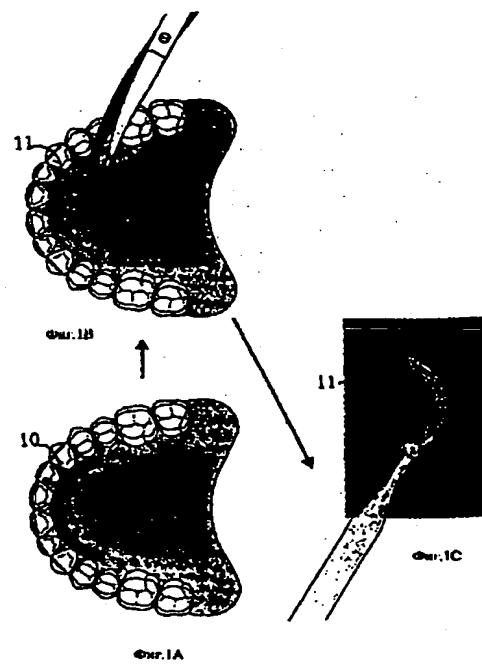
1

C 2

(54) ПОЛИМЕРНО-ВОЛОКНИСТЫЙ ПРЕПРЕГ, СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ, А ТАКЖЕ ПРИМЕНЕНИЕ УКАЗАННОГО ПРЕПРЕГА

(57) Изобретение предназначено для медицинской промышленности и может быть использовано при получении зубных протезов, имплантантов, пломб, штифтов, спеклов пломб или коронок. Волокна, например стеклянные, в виде ровницы, тканого мата, усов или их смеси, обрабатывают порошком или раствором полимера, например полиметилметакрилата (ПММА), этиленгликольдиметакрилата (ЭГДМА), 2,2-бис [4-(2-гидрокси-3-метакроилокси) фенил]-пропана (БИСГМА) или гидрокси-этиленметакрилата (ГЭМА). Волокно можно предварительно обработать силановым соединением, например гамма-метакроилоксипропилтритиометоксисиланом, отверждающимся при повышенной температуре на стекловолокне. Растворитель полимера можно добавлять в смесь волокна и

порошка полимера или в порошок полимера перед его смешиванием с волокном. После обработки волокна растворитель испаряют. Получают пористый препрэг. Добавляют пластификатор, например мономер полимера, использованного в препрэге. Формуют в требуемую форму. Препрэг может содержать инициатор полимеризации, например перекись бензоила, и активатор инициатора, например диметилпаратолуидин. Сформованный препрэг заделывают в чистый полимер композита или в его смесь с мономером. Полимером, окружающим препрэг в композите, является предпочтительно полимер препрэга. Полимеры препрэга и композита полимеризуют одновременно. Препрэг пластичен при комнатной температуре, сохраняет форму при контакте с чистым полимером композита, не раздражает полость рта, не разрушается под воздействием среды



РУ 2153981 С2

РУ 2153981 С2

R  
U  
2  
1  
6  
3  
9  
8  
1  
C  
2

С  
2  
1  
8  
6  
3  
5  
1  
6  
С  
2

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к способу получения волокнистого продукта, предварительно пропитанного полимером (препрега). Изобретение относится далее к новому препрегу, способу получения армированного волокном композита на основе применения указанного препрега, новым композитам и их применению.

Предпосылки создания изобретения

Публикация и другие материалы, использованные здесь для пояснения предпосылок создания изобретения, в частности случаи обеспечения деталей, относящихся к практическому осуществлению, приводятся в качестве ссылки.

Зубные устройства, выполненные из полимеров, имеют тенденцию к разрушению в условиях рта. Например, хорошо подтверждается документами, что съемный зубной протез может разрушиться после ноши в течение нескольких лет. Следовательно, идеальное усиление зубного протеза должно использоваться как при изготовлении нового зубного протеза, так и в восстановлении старого зубного протеза. Полимерные устройства и конструкции в стоматологии традиционно усиливаются металлическими включениями полимера. Эффект металлических включений в увеличении прочности полимерного устройства или конструкции является, однако, неадекватным. Сделаны попытки разработать полимерно-волокнистый композит, который может быть легко использован для армирования зубных протезов. На момент подачи заявки на данное изобретение не было получено волокнисто-композитных продуктов, отвечающих требованиям клинической стоматологии и зубоврачебной технологии, несмотря на то, что на рынке существует ленточный продукт для использования в стоматологии (Риббонд, Риббон, Инк., Сиэтл, Вашингтон, патент США N 5176951).

Известные полимерно-волокнистые композиты для ортопедической стоматологии получаются погружением волокнистого пучка, ленты или ткани в метилметакрилатный (ММА) мономер или в смесь порошка полиметилметакрилата (ПММА) и его мономера ММА. Композиты, выполненные этим способом, являются, однако, непригодными для использования в зубных протезах благодаря следующим недостаткам:

1) неадекватной адгезии между ПММА и волокнами, особенно с ПММА, используемым для восстановления зубных протезов, то есть автополимеризующимся ПММА,

2) неадекватной пропитке волокон ПММА,

3) распределению волокон в нежелательные области зубного протеза в процессе компрессионного формования ПММА,

4) трудной обработке волокон в зубной лаборатории и

5) механическому раздражению мягких тканей рта волокнами, выступающими на поверхности зубного протеза.

Были осуществлены попытки получения волокнистого пучка, предварительно пропитанного полимером (который называется полимерно-волокнистым

препрегом). Описывается три общих способа получения таких препрегов термопластичный полимер - валокюю:

1) способ *in situ* полимеризации, который является способом инъекции смолы, поэтому мономер вводится в волокнистую заготовку,

2) способ пленочного пакетирования, в котором слой волокон ламинируются между слоями полимерной пленки, и

3) способ порошкового покрытия, в котором валокна пропитываются полимерным порошком, который затем плавится.

Эти способы имеют, однако, некоторые недостатки в смысле требований стоматологии. *In situ* полимеризация, несмотря на то, что она может быть использована с ПММА, дает композит, имеющий полимеризационные усадочные раковины в структуре, где эти раковины могут заполняться сплюнью и микроорганизмами ротовой полости. Способ пленочного пакетирования дает композит с низкой степенью пропитки (то есть пучок волокон недостаточно пропитывается полимером).

Недостаточная степень пропитки также приводит к раковинам в структуре композита. Способ порошкового покрытия включает плавление полимерного порошка. Этот способ дает препрег плотной структуры, которая является трудной для пластификации перед применением растворения полимера. Следовательно, любой из способов, используемых в общей пластмассовой промышленности для получения волокнистых композитов, является непригодным для применения в получении или восстановлении зубных протезов.

Цель и краткое описание изобретения

Требования, предъявляемые клинической стоматологией и зубоврачебной технологией к препрегу, используемому для стоматологического укрепления, являются следующими:

1) препрег должен легко принимать форму анатомических структур ротовой полости, то есть препрег должен быть пластичным при комнатной температуре при использовании для изготовления или восстановления зубного протеза,

2) препрег должен сохранять свою форму с обеспечением покрытия препрега ненаполненным (то есть не содержащим волокна) полимером,

3) полимер препрега должен полимеризоваться одновременно с окружающим полимером,

4) полимерная матрица должна химически взаимодействовать с окружающим полимером независимо от того, является ли он термоотверждающимся полимером или автополимеризующимся полимером, и

5) волокна препрега должны адгезировать к термоотверждающемуся полимеру, также как и к автополимеризующемуся полимеру.

Одной целью изобретения является препрег, отвечающий вышеуказанным требованиям по пунктам с 1) по 5).

Другой целью изобретения является применение указанного препрега для получения армированных волокон композитов. Указанные композиты являются пригодными для применения в любой области техники, в частности в области стоматологии или медицины.

Таким образом, в соответствии с одним

RU 2103981 C2

аспектом изобретения предусматривается способ получения волокнистого продукта, предварительно пропитанного полимером (препрета). Указанный способ включает

либо I)

а) покрытие волокон порошком, содержащим, по крайней мере, один полимер и необязательно агент, имеющий способность инициировать реакцию полимеризации указанного полимера,

б) введение в композицию, полученную на стадии а), растворителя, обладающего способностью растворять указанный полимер, но не обладающего способностью инициировать реакцию полимеризации указанного полимера, и

с) испарение растворителя,  
либо ii)

а) растворение порошка, содержащего, по крайней мере, один полимер и необязательно агент, имеющий способность инициировать реакцию полимеризации указанного полимера в растворителе, обладающем способностью растворять указанный полимер, но не обладающем способностью инициировать реакцию полимеризации указанного полимера, и

б) контактирование волокон с раствором, полученным на предыдущей стадии, и

с) испарение растворителя.

Хотя препрет может быть получен в виде непрерывного холста, во многих областях применения является предпочтительным получение препрета, легко формируемого в желаемую форму. В этом случае композиция, полученная на стадии а), загружается в форму перед добавлением растворителя. После испарения конечный препрет удаляется из формы.

В соответствии с предпочтительным вариантом поверхность волокон обрабатывается с тем, чтобы облегчить связывание полимера с волокнами, после чего волокна с обработанной поверхностью покрываются полимерным порошком. Предпочтительно агент, облегчающий связывание полимера с волокнами, наносится на поверхность волокна перед тем, как волокна покрываются полимерным порошком.

В соответствии с другим аспектом настоящее изобретение предусматривает пористый препрет, содержащий волокна и полимер, в котором указанный полимер присутствует между отдельными волокнами и распределяется между волокнами в виде раствора, из которого испаряется растворитель.

В особенно предпочтительном препрете волокном является стеклянное волокно, а полимером является полиметилметакрилат (ПММА), этиленгликольдиметакрилат (ЭГДМА), 2,2-бис [4-(2-гидрокси-3-метакрилопокси)фенил]-пропан (БИСГМА) или гидроксиэтиленметакрилат (ГЭМА), и на поверхность волокна наносится силиконовое соединение, предпочтительно гамма-метакрилопоксиэтилтриметоксисилилан.

В соответствии с еще одним аспектом настоящее изобретение предусматривает способ получения армированного волокном композита на основе применения препрета согласно данному изобретению. Указанный способ включает стадии

для добавления пластификатора к

необязательно предварительно формованному препрету,

- формирования пластифицированного препрета в желаемую форму,

- погружения препрета в чистый полимер композита или в смесь указанного полимера и мономера, и

- обеспечения возможности полимеру препрета полимеризоваться одновременно с чистым полимером композита.

Армированный композит может быть использован как таковой или альтернативно может быть использован в качестве исходного материала для получения блоков желаемой формы. Таким образом, зубной композит может быть, например, переработан в зубные пломбы или в зубные или медицинские имплантаты.

В соответствии с другим предпочтительным вариантом полимер препрет является таким же, как и ненаполненный полимер композита.

Изобретение дополнительно предусматривает армированный волокном композит, содержащий препрет согласно данному изобретению. Указанный препрет пластифицируется смачиванием мономером, формуется в требуемую форму и погружается в чистый полимер композита и обеспечивается возможность полимеру указанного препрета полимеризоваться одновременно с чистым полимером композита.

Указанный композит может быть использован в любом техническом применении. Он, однако, является особенно пригодным для применения в медицинских и зубных конструкциях, таких как простодонтические, ортодонтические или ортопедические устройства; съемные зубные мости, фиксаторы съемных зубных протезов и корректирующие устройства; постоянные или временно фиксированные протезы, включающие зубные поддерживаемые имплантатором протезы; зубные или медицинские имплантаты; пломбы корневых каналов эндодонтически обработанных зубов; штифты, слепки, пломбы или коронки зубов, предохранители рта и тому подобное.

Краткое описание фигур

Фигуры с 1А и по 1С показывают применение препрета для восстановления полностью съемного зубного протеза.

Фигуры 2А и 2В показывают два примера ориентации волокна в восстановленных зубных протезах (фиг. 2А является полностью съемным зубным протезом, а фиг. 2В является верхнечелюстным частично съемным зубным протезом).

На фиг. 3 представлены гибкие свойства СВ-ПММА-композита.

Подробное описание изобретения Волокнами, пригодными для использования в данном изобретении, являются либо неорганические, либо органические волокна. Выбор волокна зависит в высокой степени от области техники, в которой должен использоваться армированный волокном композит. Волокна, уже испытанные в стоматологии в качестве упрочнения зубных протезов, включают стеклянные волокна Е (электрическое стекло), стеклянные волокна S (высокопрочное стекло), углеррафитовые волокна, арамидные волокна и волокна из полиэтилена с

C2 1 6 3 5 1 2 RU

R  
U  
2  
1  
5  
3  
6  
8  
1  
C  
2

ультравысоким модулем. Черный цвет углеррафитовых волокон делает их не менее пригодными для зубного протезирования. Указывается, что органические волокна вызывают неадекватную адгезию к зубным полимерам. Поэтому оказывается, что стеклянные волокна в большей степени отвечают косметическим и адгезионным требованиям зубного протезирования.

Волокна могут находиться в различной форме. В качестве примеров могут быть указаны ровники, тканые ровницы, тканые маты, маты из рубленой стеклопрядки, "усы" или мелкодисперсные волокна (наполнители). Выбор волокнистого продукта зависит от назначения композита. Могут также использоваться смеси различных волокнистых форм.

Полимером препрега может быть любой полимер. Для медицинского и стоматологического применения предпочтительным является термопластичный полимерный материал. Предпочтительно, полимером препрега является тот же самый полимер, который окружает препрег в конечном композите. Предпочтительным полимером для применения в стоматологии является полиметилметакрилат (ПММА), либо термоотверждающийся, либо автополимеризующийся ПММА. Термоотверждающийся ПММА полимеризуется на водяной бане при температурах в интервале от 70 до 100°C. Полимеризация инициируется инициатором, таким как перекись бензоила. Термоотверждающийся ПММА может также полимеризоваться с помощью микроволновой энергии. Автополимеризующийся ПММА полимеризуется при более низких температурах (35-50°C), чем термоотверждающийся ПММА, и поэтому для активирования инициатора реакции требуется химическое соединение, такое как диметилпаратолуидин. Среди других предпочтительных полимеров могут быть указаны, например, этиленгликольдиметакрилат (ЭГДМА), 2,2-бис[4-(2-гидроокси-3-метакрилоксифенил)пропан (БИСГМА), полиэтилентерефталатгликоль (ПЭТГ), поли-1,4-циклогексислендиметилентерефталат гликоль (ПЦТГ), гидроксиэтиленметакрилат (ГЭМА) или подобное.

Соотношение между количеством волокон полимера должно, предпочтительно, выбираться так, чтобы обеспечить хорошую пористость препрега после испарения растворителя. Высокая пористость является предпочтительной, потому что она обеспечивает легкое проникновение в препрег пластификатора. Когда используются стеклянные волокна и ПММА, наилучшая пористость получается при использовании равных количеств волокон и полимера.

Поверхность волокна может необязательно подготавливаться для облегчения связывания полимера с волокном либо физически, либо химически, например, при использовании агента. Выбор агента, облегчающего связывание полимера с волокнами, например спаривающего агента, зависит от используемых волокон и полимерной матрицы. В стоматологии спаривающими агентами для улучшения

адгезии между стеклянными волокнами и ПММА являются силаны. Особенно предпочтительным силановым соединением является гамма-метакрилоксипропилтриметоксисилан (МПС). Адгезия между углеродными волокнами и полимерной матрицей может быть улучшена окислительным способом или облучением, также как и силановыми соединениями. Полиэтиленовые волокна могут быть сделаны более адгезионными по отношению к полимерной матрице, например, плазменным травлением поверхности волокна. Полученные после этого результаты являются, довольно плохими.

В соответствии с предпочтительным вариантом настоящего изобретения спаривающий агент предварительно отверждается на поверхности волокон перед тем, как волокно контактирует с полимером. Это обеспечивает применение термоотверждающихся полимеров, также как и автополимеризующихся полимеров. В соответствии с известными способами отверждение силанового соединения имеет место одновременно с полимеризацией термоотверждающегося ПММА. Отсутствуют указания об успешном использовании силанов для улучшения адгезии между автополимеризующимся ПММА и стеклянными волокнами.

Инициатор реакции полимеризации добавляется, например, либо к полимерному материалу препрега, либо к пластификатору, использующемуся для пластификации препрега перед его применением. Инициатором может быть любой известный пригодный инициатор полимеризации. Наиболее общеизвестными инициаторами являются перекиси, например перекись бензоила.

Растворителем, используемым в получении препрега, может быть любой растворитель, имеющий способность растворять полимерный материал, но не имеющий способности инициировать его реакцию полимеризации. Примером соответствующего растворителя является тетрагидрофуран (ТГФ). Растворение полимерного материала и последующее испарение растворителя дает в результате хорошую пропитку волокнистого продукта полимером, что, в свою очередь, как будет рассмотрено в примерах, обеспечивает превосходные прочностные свойства конечного композита. Растворитель должен, предпочтительно, испаряться довольно быстро, потому что это улучшает пористую структуру материала в препреге.

В качестве пластификатора, используемого для пластификации препрега, может быть использован мономер, либо мономер из полимерного порошка, включенного в препрег, либо другой мономер. В случае использования ПММА мономером, таким образом, является ММА.

Изобретение иллюстрируется последующими примерами. В примерах изобретения поясняется в плане его предпочтительных вариантов и применения в ортопедической стоматологии, хотя изобретение имеет также другое медицинское и техническое применение.

Пример 1. Получение препрега.  
Волокна из Е-стекла (Ахлстрем, Кархула,

C 2  
C 1  
C 0  
C 9  
C 8  
C 7  
C 6  
C 5  
C 4  
C 3  
C 2  
R U

RU 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100

Финляндия) в форме непрерывного одностороннего ровинга очищаются 1,5 мол/л серной кислотой ( $H_2SO_4$ ), промываются дистиллированной водой и затем сушатся в течение 48 ч при температуре 22°C.

Для улучшения адгезии полимера (ПММА) к волокнам поверхность волокон обрабатывается гамма-метакрилосипропилметоксисиланом (МПС) (А174, Юнион Карбайд Кемикалз, Версус, Швейцария). Разбавленный МПС (30% МПС, 70% метанола) отверждается на поверхности стеклянных волокон при 100 °C в течение 2 ч. Дополнительно могут использоваться промышенные стеклянные волокна с обработанной поверхностью.

Обработанные силаном стеклянные волокна покрываются стоматологическим порошком термоотверждающегося полиметилметакрилата (ПММА) (Про Бейз Хот, Ивоклар, Сшаван, Лихтенштейн), в котором содержится переходный бензоила в качестве инициатора реакции полимеризации. Масса используемого порошка ПММА равняется массе стеклянных волокон.

Необходимое количество смешанных с порошком стеклянных волокон загружается в форму, имеющую полость, соответствующую форме препрода. Смесь порошка с волокнами смачивается тетрагидрофураном (ТГФ), растворителем, в котором растворяется ПММА, но которым не инициируется реакция полимеризации растворенного ПММА. На этой стадии отдельные волокна связываются растворенным ПММА вместе с образованием жесткого препрода определенной формы. Затем препрот выдерживается, чтобы дать возможность испариться растворителю (ТГФ). Наконец, препрот извлекается из формы и упаковывается для будущего использования.

Другой способ получения препрода заключается в растворении необходимого количества ПММА в ТГФ, погружении волокнистого ровинга или ткани в смесь или протягивании ровинга или ткани через смесь. Отношение ПММА к ТГФ должно быть оптимизировано для получения пористого препрода стеклянное волокно-ПММА, который может легко смачиваться и пластифицироваться ММА, когда препрот используется.

Препрот на основе автополимеризующегося ПММА (Про Бейз Колд, Ивоклар, Сшаван, Лихтенштейн) получается таким же образом, как описано выше.

Пример 2. Применение препрода для армирования при изготовлении зубного протеза

Зубной протез на основе акриловой смолы получается из термоотверждающегося ПММА с использованием технологии компрессионного формирования. Слабые участки зубного протеза армируются препротом из примера 1 следующим образом:

1) После опытной загрузки ПММА в форму зубного протеза в полости формы прессуется паста ПММА с использованием в качестве разделительной прокладки пластмассовой ленты того же размера, что и препрот.

2) Препрот пластифицируется, смачивается его мономером термоотверждающегося ПММА и помещается в полость из пасты акриловой смолы.

3) Конечная упаковка пасты акриловой

смолы выполняется в соответствии со способами, используемыми в стоматологии (25).

4) Полимеризация ПММ препрода осуществляется на водяной бане одновременно с полимеризацией пасты ПММА. Полученным таким образом конечным продуктом является зубной протез, содержащий ориентированное непрерывное волокнистое армирование, покрытое слоем ненаполненного ПММА.

Пример 3. Применение препрода для восстановления зубного протеза.

Разрушенный зубной протез на зубном сплете формируется для восстановления, как описывается в стоматологической литературе. Далее (смотри фиг. 1А-1С), из автополимеризующегося ПММА выполняется углубление 10 такого же размера, как препрот 11, и стеклянные волокна заделываются в нужном участке зубного протеза. Препрот 11 пластифицируется (фиг. 1С) смачиванием мономером автополимеризующегося ПММА и помещается в углубление зубного протеза. Углубление затем заполняется автополимеризующимся ПММА, после чего обеспечивается его полимеризация на водяной бане одновременно с полимеризацией ПММА препрода.

Таким образом получается восстановленный зубной протез, армированный ориентированными волокнами (смотри фиг. 2А-2В).

Пример 4.

Применение препрода в качестве материала моста съемного зубного протеза.

Препрот пластифицируется мономером полимерной матрицы. Затем препрот помещается на зубной сплете, покрывающий участок зубного моста. Препрот размещается так, чтобы получить направление волокон против линии предполагаемого разрушения зубного протеза. Поверхность препрота покрывается порошком ПММА с покрытием волокон ненаполненным ПММА. Альтернативно, поверхность препрота может покрываться смесью порошка ПММА и жидкого ММА, т.е. пастой ПММА. Отливка помещается в установку отверждения для полимеризации ПММА. После отверждения получается композитный мост. Указанный композитный мост может использоваться в качестве традиционного металлического моста в изготовлении съемного зубного протеза.

Пример 5. Применение препрода в качестве фиксатора съемного зубного протеза.

Препрот, выполненный в форме фиксатора зубного протеза цвета зубов, пластифицируется мономером полимерной матрицы ПММА. Пластифицированный препрот помещается на нужный участок зубного сплете, и он соединяется с расширенным основанием съемного зубного протеза. Препрот покрывается порошком ПММА цвета зубов перед полимеризацией в установке отверждения. Альтернативно, препрот может покрываться окрашенной в цвет зубов пастой ПММА перед полимеризацией.

Пример 6. Применение препрода в изготовлении постоянных, долговременных или временно фиксированных протезов.

Препрот, содержащий бесцветный или

R  
U  
2  
1  
5  
3  
6  
8  
1  
C  
2

C  
2  
1  
5  
3  
9  
8  
1  
C  
2

зубного цвета ПММА (или альтернативно полибутилметакрилат или полистилеметакрилат или подобное) пластифицируется мономером полимерной матрицы. Пластифицированный препрег помещается в силиконовую форму фиксированного протеза, частично заполненную пастой ПММА. Пластифицированные препреги покрываются пастой ПММА, и форма помещается на гипсовый слепок спорных зубов. После отверждения ПММА фиксированный протез обрабатывается по обычной стоматологической технологии.

Фиксированный протез содержит либо одностороннее стекловолокнистое армирование, которое увеличивает прочность тал мостовидных протезов и их связок с коронками, и дополнительное стеклотканевое армирование, или коротковолокнистое армирование, которое увеличивает прочность коронок и фиксированного протеза.

Пример 7. Свойства полученных волокнистых композитов.

Способы, описанные в аналогах, например погружение пучка волокон в смесь порошка ПММА и его мономера, дают степень пропитки (количество зубного ПММА/количество непрерывных однонаправленных волокон из стекла Е), варьирующуюся от 0,4 до 0,8. Степень пропитки является более низкой для волокнистых ровинков с более высоким удаленным количеством волокон. Степень пропитки композитов, выпущенных из непрерывных Е-стеклянных волокон и ПММА, при использовании препрегов согласно настоящему изобретению является равной 0,91 для термоотверждаемого ПММА и 0,98 для автополимеризующегося ПММА. Кроме того, степень пропитки не зависит от удаленного количества волокна волокнистого ровинка.

Упругие свойства зубного ПММА-композита, армированного односторонними стеклянными волокнами, полученного способом, описанном в технике, и способом согласно настоящему изобретению, приводятся в таблице и на фигуре 3. Содержание волокон в опытных образцах вышеуказанного испытания является таким, что может легко использоваться в способе получения - аналоге и в способе получения согласно настоящему изобретению.

Для армированного стеклянным волокном частично съемного зубного протеза согласно настоящему изобретению усталостная прочность при изгибе, вызванном моделированным усилием истирания (сила смыкания зубных рядов 150 Н при 300 мс интервалах в воде при 37°C), является в 15 раз выше, чем для традиционного зубного протеза, армированного металлической проволокой. Увеличенная прочность зубного ПММА, армированного стеклянным волокном, согласно настоящему изобретению, измеренная прибором для определения ударной вязкости типа Шарли (WPM Лейпциг, Лейпциг, Германия), равняется 70 кДж/м<sup>2</sup>, что значительно выше, чем у ПММА, армированного металлической проволокой. Усилие смыкания зубных рядов, требующееся для разрушения трехединичного частично съемного зубного протеза, выполненного из

зубного ПММА, равняется 91 Н. При армировании трехединичного моста препрегами согласно изобретению сопротивление моста силе смыкания зубных рядов увеличивается до 350 Н.

Превращение ММА в ПММА в препрэгах из армированного стекловолокном ПММА является таким же высоким, как в неармированном ПММА, что определяется измерением остаточного ММА, высвобождающегося из композита, методом жидкостной хроматографии высокого разрешения в соответствии со стандартом ISO 1567. Водопоглощение и растворимость армированного стеклянным волокном ПММА также являются соответствующие требованиям ISO-стандартов (см. таблицу).

Должно быть отмечено, что способы настоящего изобретения могут быть приведены в виде целого ряда вариантов, только немногие из которых рассматриваются здесь. Для специалиста должно быть очевидно, что другие варианты существуют и не отходят от духа изобретения. Таким образом, описанные варианты являются иллюстративными и не должны рассматриваться как ограничительные.

#### Формула изобретения:

1. Способ получения волокнистого продукта, предварительно пропитанного полимером (препрэгом), причем указанный препрэг является пористым и легко формуется при комнатной температуре после добавления пластификатора, который включает либо i: а) покрытие волокон порошком, содержащим, по крайней мере, один полимер и необязательно агент, имеющий способность инициировать реакцию полимеризации указанного полимера, б) добавление к композиции, полученной на стадии а), растворителя, обладающего способностью растворять указанный полимер, но не обладающего способностью инициировать реакцию полимеризации указанного полимера, и с) испарение растворителя, либо ii: а) растворение порошка, содержащего, по крайней мере, один полимер и необязательно агент, имеющий способность инициировать реакцию полимеризации указанного полимера в растворителе, обладающем способностью растворять указанный полимер, но не обладающем способностью инициировать полимеризацию указанного полимера, б) контактирование волокном с раствором, полученным на предыдущей стадии, и с) испарение растворителя.

2. Способ по п.1, где композиция, полученная на стадии i а), загружается в форму перед добавлением растворителя.

3. Способ по п.1 или 2, где он включает обработку поверхности волокон с тем, чтобы облегчить связывание полимера с волокнами, после чего волокна с обработанной поверхностью покрываются полимерным порошком.

4. Способ по пп.1, 2 или 3, где волокном является стекловолокно.

5. Способ по пп. 1 - 4, где полимером является полиметилметакрилат (ПММА), этиленгликольдиметакрилат (ЭГДМА), 2,2-бис-[4-(2-гидрокси-3-метакрилопокси)фенил]-пропан (БИСГМА) или гидроксиэтилметакрилат (ГЭМА), в агентом, облегчающим связывание полимера со

RU 2 1 5 3 9 8 1 C 2

стекловолокном, является силиконовое соединение, предпочтительно гамма-метакрилоксипропилтриметоксисилан, которое отверждается на волокне при повышенной температуре.

6. Препрет, который является пористым и лёгким для формирования при комнатной температуре после добавления пластификатора, причем указанный препрет состоит из волокон и полимера, где указанный полимер присутствует между отдельными волокнами и распределяется между волокнами в виде раствора, из которого испаряется растворитель.

7. Препрет по п. 6, где пористый препрет содержит агент, имеющий способность инициировать реакцию полимеризации указанного полимера.

8. Препрет по п.6 или 7, где волокна находятся в виде ровницы, тканой ровницы, тканого матта, матта из рубленной стеклопластики, коротких волокон, "усов" или в виде их смеси.

9. Препрет по пп.6, 7 или 8, где поверхность волокон обрабатывается с тем, чтобы облегчить связывание полимера.

10. Препрет по пп.6 - 9, где волокном является стекловолокно, полимером является полиметилметакрилат (ПММА), этиленгликольдиметакрилат (ЭГДМА), 2,2-бис-[4-(2-гидрокси-3-метакрилокси)фенил] -пропан (БИСГМА) или гидроксиэтилметакрилат (ГЕМА), а силиконовое соединение, предпочтительно гамма-метакрилоксипропилтриметоксисилан, наносится на поверхность волокна.

11. Способ получения армированного волокном композита, где используется препрет по пп.1 - 10 и указанный способ включает стадии: добавления пластификатора к указанному препрету, который необязательно может быть

предварительно формован, формования пластифицированного препрета в требуемую форму, задельвание препрета в чистый полимер композита или в смесь указанного полимера и мономера, и обеспечения возможности полимеру препрета полимеризоваться одновременно с чистым полимером композита.

12. Способ по п.11, где композит, полученный на дополнительной стадии, перерабатывается в один или более требуемых блоков или в требуемую форму.

13. Способ по п.11 или 12, где пластификатором является мономер полимера, использованный в препрете.

14. Способ по пп.11, 12 или 13, где полимер препрета является таким же, как чистый полимер композита.

15. Армированный волокном композит, содержащий препрет по пп.1 - 10, где указанный препрет пластифицируется смачиванием мономером, формуется в требуемую форму и задельвается в чистый полимер композита, и полимер указанного препрета полимеризуется одновременно с чистым полимером композита.

16. Композит по п.15, отличающийся тем, что он применяется в медицинских или зубных конструкциях, таких, как простодонтические, ортодонтические или ортопедические устройства, мосты съемных зубных протезов, фиксаторы съемных зубных протезов или корректирующие фиксаторы, постоянные или временно фиксированные протезы, включая зубные и поддерживаемые имплантатом протезы, зубные или медицинские имплантаты, пломбы корневого канала эндоонтически обработанного зуба, штифты, слепки, или пломбы, или коронки зуба, предохранители рта и тому подобное.

5

10

15

20

30

35

40

45

50

55

60

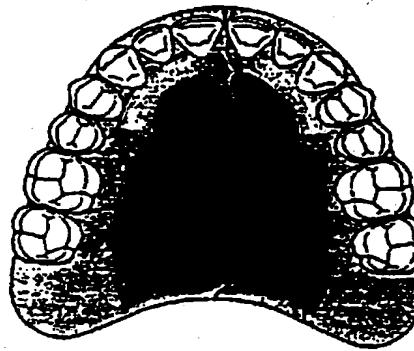
-9-

RU 2 1 5 3 9 8 1 C 2

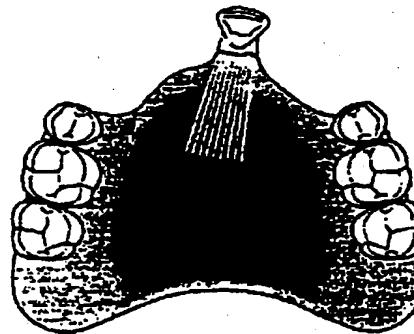
Таблица . Прочность при изгибе (Мпа) и модуль уп-  
ругости при изгибе (ГПа) автополимеризующегося  
ПММА и односторонне ориентированного СВ-ПММА-композита, выпол-  
ненного по традиционной технологии и по новой тех-  
нологии препрода (испытания с трёхточечной нагруз-  
кой в соответствии с стандартом ISO 1567).

	ПРОЧНОСТЬ ПРИ ИЗГИБЕ	МОДУЛЬ УПРУГОСТИ ПРИ ИЗГИБЕ
Неармированный ПММА	89,1	2,83
СВ-ПММА-композит по традиционной технологии	231,2	7,12
СВ-ПММА-композит по технологии препрода	335,0	12,56

RU 2153981 C2

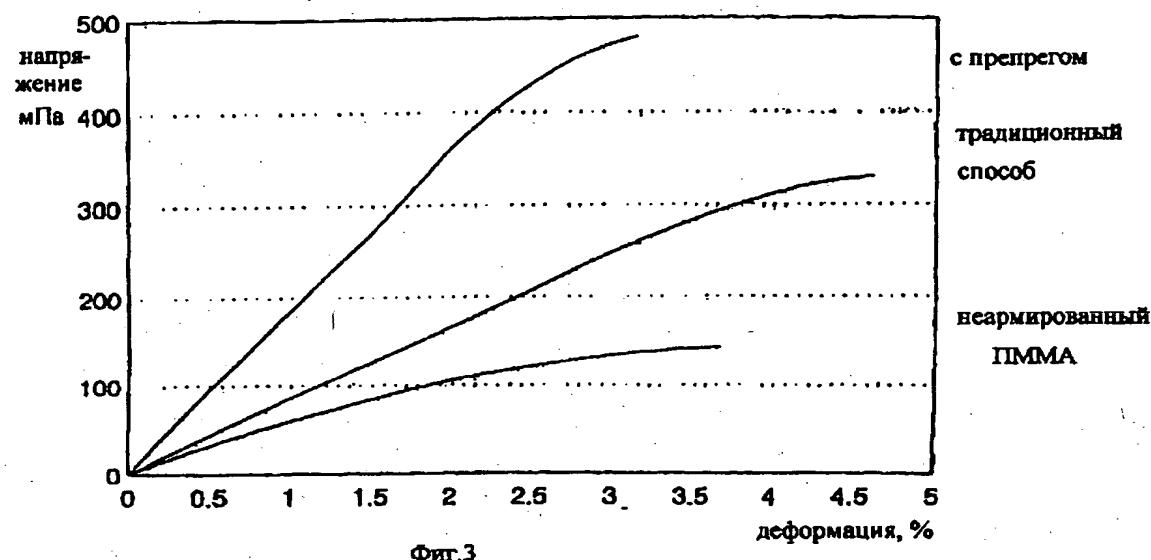


Фиг.2А



Фиг.2В

RU 2153981 C2



RU 2153981 C2

RU 2153981 C2